

PIEZOELECTRIC ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

Publication number: JP10290035

Publication date: 1998-10-27

Inventor: MORIYA SOICHI; SUMI KOJI

Applicant: SEIKO EPSON CORP

Classification:

- international: *B41J2/045; B41J2/055; C04B35/46; H01L41/187; H01L41/24; B41J2/045; B41J2/055; C04B35/46; H01L41/18; H01L41/24; (IPC1-7): H01L41/187; B41J2/045; B41J2/055; C04B35/46; H01L41/24*

- European: H01L41/187

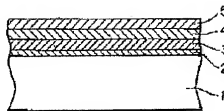
Application number: JP19970099456 19970416

Priority number(s): JP19970099456 19970416

Report a data error here

Abstract of JP10290035

PROBLEM TO BE SOLVED: To raise the piezoelectric characteristics of a piezoelectric film. **SOLUTION:** In the case where this element is provided with a PZT film 4 and upper and lower electrodes 5 and 3, which are arranged holding the film 4 between them, the film 4 contains lead, zirconium and titanium as its constant elements and these elements of the zirconium and the titanium are contained in the film 4 with a concentration gradient in the film thickness direction of the film 4. The zirconium concentration can be made low in the side of the electrode 3 and can be made high in the side of the electrode 5. The titanium concentration can be made high in the side of the electrode 3, and can be made low in the side of the electrode 5.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-290035

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

H 0 1 L 41/187
B 4 1 J 2/045
2/055
C 0 4 B 35/46
H 0 1 L 41/24

H 0 1 L 41/18 1 0 1 D
B 4 1 J 3/04 1 0 3 A
C 0 4 B 35/46 J
H 0 1 L 41/22 A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-99456

(22) 出願日

平成9年(1997)4月16日

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 守谷 壮一

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 角 浩二

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

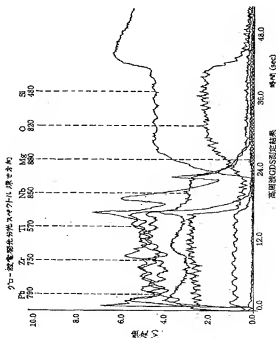
(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 圧電体素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 圧電体膜の圧電特性が向上した圧電体素子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 P Z T 膜4と、P Z T 膜4を挟んで配置される上電極5と下電極3と、を備えた圧電体素子であって、P Z T 膜4は、その構成元素として鉛、ジルコニウム及びチタンを含有しており、前記ジルコニウム及びチタンは、P Z T 膜4の膜厚方向に濃度勾配をもって含有されている。このジルコニウムの含有濃度は、下電極3側を小さく、上電極5側を大きくし、チタンの含有濃度は、下電極3側を大きく、上電極5側を小さくすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 圧電体膜と、該圧電体膜を挟んで配置される上電極と下電極とを、備えた圧電体素子であって、前記圧電体膜は、その構成元素として鉛、ジルコニウム及びチタンを含有し、前記ジルコニウム及びチタンは、当該圧電体膜の膜厚方向に濃度勾配をもって含有される圧電体素子。

【請求項2】 前記ジルコニウムの含有濃度は、下電極側が小さく、上電極側が大きい請求項1記載の圧電体素子。

【請求項3】 前記チタンの含有濃度は、下電極側が大きく、上電極側が小さい請求項1記載の圧電体素子。

【請求項4】 前記圧電体膜が、チタン酸ジルコン酸鉛である請求項1ないし請求項3のいずれか一項に記載の圧電体素子。

【請求項5】 圧電体膜と、該圧電体膜を挟んで配置される上電極と下電極とを、備えた圧電体素子の製造方法であって、前記圧電体膜形成工程は、酢酸またはアルコールを溶媒として構成したゾルを合成する工程と、合成されたゾルを塗布する工程と、塗布されたゾルに熱処理を行う工程とを、備えている圧電体素子の製造方法。

【請求項6】 前記ゾルは、溶質として少なくとも鉛、ジルコニウム及びチタンを含有し、前記ゾルを塗布する工程で、前記鉛とチタンが加水分解して重縮合反応が生じる請求項5記載の圧電体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧電体素子及びその製造方法に係り、特に、圧電特性を向上した圧電体素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、例えば、インクジェット式記録ヘッド等では、インク吐出の駆動源となる振動子を圧電体素子から構成している。この圧電体素子は、一般的に、多結晶体からなる圧電体膜と、この圧電体膜を挟んで配置される上電極及び下電極とを、備えた構造を有している。

【0003】具体的には、このインクジェット式記録ヘッドは、一般に、多数の個別インク通路（インクキャビティやインク溜り等）を形成したヘッド基台と、全ての個別インク通路を覆うように前記ヘッド基台に取り付けた振動板と、この振動板の前記個別インク通路に対応する各部分に被着形成した圧電体素子とを、備えて構成されている。この構成のインクジェット式記録ヘッドは、前記圧電体素子に電界を加えてこれを変位させることにより、個別インク通路内に収容されているインクを、個別インク通路に設けられたノズル板に形成されているインク吐出口から押出すように設計されている。

【0004】この圧電体膜の組成は、一般的に、チタン酸ジルコン酸鉛（以下「PZT」という）を主成分と

する二成分系、または、この二成分系のPZTに第三成分を加えた三成分系とされている。これらの組成の圧電体膜は、例えば、スパッタ法、ゾルゲル法、レーザアブレーション法及びCVD法等により形成することができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、圧電体膜の静電容量が大きいため、インクジェット式記録ヘッド駆動時に静電容量部で発熱し、変位が低下したり繰り返しの耐久信頼性の上で問題があった。

【0006】本発明は、このような従来の問題点を解決することを課題とするものであり、圧電体膜の発熱を抑えた圧電ひずみ定数を安定的に保持する圧電体素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、本発明は、圧電体膜と、該圧電体膜を挟んで配置される上電極と下電極とを、備えた圧電体素子であって、前記圧電体膜は、その構成元素として、鉛、ジルコニウム及びチタンを含有し、前記ジルコニウム及びチタンは、当該圧電体膜の膜厚方向に濃度勾配をもって含有される圧電体素子を提供するものである。

【0008】前記ジルコニウムの含有濃度は、下電極側が小さく、上電極側が大きくなるよう決定され、前記チタンの含有濃度は、下電極側が大きく、上電極側が小さくなるよう決定される。

【0009】このように圧電体素子を構成する圧電体膜に含有されるジルコニウム及びチタンに、当該圧電体膜の膜厚方向に濃度勾配を設けることで、圧電体膜の発熱を抑え、圧電ひずみ定数が安定的に保持される。

【0010】ここで、前記ジルコニウムの、圧電体膜の膜厚方向に対する濃度勾配、すなわち濃度差は、3～60%程度であることが好適であり、特に好ましくは、4～59%程度の濃度勾配を持たせることがよい。

【0011】また、前記チタンの、圧電体膜の膜厚方向に対する濃度勾配（濃度差）は、3～60%程度であることが好適であり、特に好ましくは、4～59%程度の濃度勾配を持たせることがよい。

【0012】なお、前記圧電体膜としては、例えば、チタン酸ジルコン酸鉛を用いることができる。

【0013】また、本発明は、圧電体膜と、該圧電体膜を挟んで配置される上電極と下電極とを、備えた圧電体素子の製造方法であって、前記圧電体膜形成工程は、酢酸またはアルコールを溶媒として構成したゾルを合成する工程と、合成したゾルを塗布する工程と、塗布されたゾルに熱処理を行う工程とを、備えている圧電体素子の製造方法を提供するものである。

【0014】前記ゾルは、溶質として少なくとも鉛、ジルコニウム及びチタンを含有することができ、前記ゾルを合成する工程で、前記鉛とチタンが加水分解して重縮

合反応を生じさせることができる。

【0015】これによって、この合成工程で、鉛とチタンの結晶化を開始させることができる。したがって、後に行う熱処理工程によって、圧電体膜が本格的に結晶化する際、チタンがジルコニウムより先に結晶化される。この結晶化は、基板側から行われるため、前記圧電体膜は、基板側に、チタンの含有(分布)する割合が多くなり、上電極側にジルコニウムの含有する割合が多くなる。このため、チタン及びジルコニウムは、圧電体膜中において、その膜厚方向に濃度勾配をもって含有されることになる。

【0016】

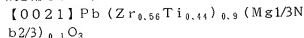
【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

【0017】図1は、本発明の実施の形態に係る圧電体素子をシリコン基板上に形成した状態を示す断面図、図2は、図1に示す圧電体素子の製造工程を示す断面図、図3は、図1に示す圧電体素子の構成要素であるPZT膜付近に高周波GDS (glowdischarge spectrum) 測定を行った結果を示す図である。

【0018】図1に示すように、本実施の形態に係る圧電体素子は、シリコン基板1 (膜厚: 約200 μ m) 上に、酸化シリコン膜2 (膜厚: 約1000nm) を介して、シリコン基板1側から順に、下電極3 (膜厚: 約910nm)、PZT膜4 (膜厚: 約1000nm)、及び上電極5 (膜厚: 約100nm) が形成された構造を備えている。

【0019】下電極3は、特に図示しないが、シリコン基板1側から順に、チタン層 (膜厚: 約200nm)、酸化チタン層 (膜厚: 約200nm)、チタン層 (膜厚: 約5nm)、プラチナ層 (膜厚: 約500nm) 及びチタン層 (膜厚: 約5nm) からなる多層構造を備えている。

【0020】PZT膜4は、以下の化学式で示される組成を備えている。



このPZT膜4は、前記化学式からも判るように、ジルコニウムとチタンを含んで構成されている。このジルコニウム及びチタンは、PZT膜4の膜厚方向に濃度勾配をもって含有されている。具体的には、図3に示すように、ジルコニウムは、その含有濃度が、下電極側 (図3における横軸右側) が小さく、上電極側 (図3における横軸左側) が大きくなるように分布されている。一方、チタンは、その含有濃度が、下電極側が大きく、上電極側が小さくなるように分布されている。

【0022】なお、本実施の形態では、ジルコニウムの濃度勾配、すなわち濃度差が、10~20%程度となるようにし、チタンの濃度勾配 (濃度差) が、10~20%程度となるようにした。

【0023】次に、前述した圧電体素子の製造方法について図面を参照して説明する。

【0024】図2(1)に示す工程では、基板厚が約220 μ m程度のシリコン基板1上に、熱酸化法により、膜厚が約1000nm程度の酸化シリコン膜2を形成する。

【0025】次に、得られた酸化シリコン膜2上に、特に図示しないが、スパッタ法により、シリコン基板1側から順に、チタン層 (膜厚: 約200nm)、酸化チタン層 (膜厚: 約200nm)、チタン層 (膜厚: 約5nm)、プラチナ層 (膜厚: 約500nm) 及びチタン層 (膜厚: 約5nm) を形成し、多層構造を備えた下電極3を形成する。

【0026】次いで、図2(2)に示す工程では、図2(1)に示す工程で得た下電極3上にPZT膜4を形成する。ここで、このPZT膜4は、約1000nm程度の膜厚で形成するため、PZT膜4を形成するためのゾルを複数に分けてスピコートし、熱処理するという工程を行う。

【0027】本実施の形態では、PZT膜4を形成するためのゾルとして、酢酸鉛、ジルコニウムアセテート、及びチタニウムアルコキシドを少なくとも含む溶質を、酢酸に溶解させたものを使用する。ここで、前記酢酸鉛に代えて、鉛アルコキシドや鉛カルボン酸塩を使用することもできる。

【0028】具体的には、ジルコニウム成分を付与するものとして、例えば、前述したようにジルコニウムアセテート (単独安定)、すなわち、ジルコニウムアセチルアセテートを使用する場合、以下のものが使用できる。

【0029】鉛成分を付与するものとして、例えば、酢酸鉛3水和物、酢酸鉛0.5水和物、無水酢酸鉛、鉛テトラプロポキシド等が、また、チタン成分を付与するものとして、例えば、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムnプロポキシド、チタニウムジイソプロポキシジアセチルアセテートが使用できる。

【0030】また、溶媒としては、酢酸の他、アルコール類、例えば、メトキシエタノール、イソプロパノール、エタノール等を使用することもできる。

【0031】なお、この場合、ジルコニウムアセテートは、溶媒に、他の出発物質と共に最初から溶解させる。このゾルでは、チタンと鉛が加水分解し、重縮合反応を起こして、いわゆるネットワークを形成する。

【0032】PZT膜4の具体的な形成工程としては、まず、下電極3上に、前述した組成のゾルをスピコート機によって塗布する。

【0033】次に、これを約200℃で乾燥した後、約400℃で脱脂して第1層目を形成する。このサイクルをあつと3回繰り返して、下層PZT膜を形成する。

【0034】このゾルの塗布、乾燥及び脱脂工程において、チタンと鉛が加水分解し、重縮合反応を起して、

いわゆるネットワークを形成し、結晶化を開始する。

【0035】次いで、このようにして得られた下層PZT膜に、RTA (Rapid Thermal Annealing) を用いて、酸素雰囲気中で、500℃～1000℃の間で熱処理（アニーリング）を行う。

【0036】この熱処理において、下層PZT膜が本格的に結晶化する。ここで、この結晶化はシリコン基板側から行われるが、このとき、チタンと鉛は前述したように、すでに結晶化が開始されており、ジルコニウムより先に結晶化する。また、ジルコニウムが表面に偏析しやすくなる。したがって、下層PZT膜では、シリコン基板側に、チタンの含有（分布）する割合が多くなり、上電極側にジルコニウムの含有する割合が多くなる。この結果、下層PZT膜では、チタンとジルコニウムは、PZT膜4の膜厚方向に、前述した濃度勾配を持って分布される。

【0037】次に、前記工程で得られた下層PZT膜上に、前記ゾルの塗布、乾燥及び脱脂からなるサイクルを4回行なった後、RTAを用いて、酸素雰囲気中で、500℃～1200℃の間で熱処理（アニーリング）を行う。この工程においても、前記と同様の反応形態が生じ、同様の濃度勾配が生じる。

	圧電ひずみ定数 (d_{31} (pC/N))	誘電率 (ϵ_r)	出力係数 ($g_{31} \times 10^{-3}$ Vm/N)
発明品	150	1300	1.1~1.2
比較品	150	1500	1.0~1.1

【0043】表1から、発明品は、比較品に比べ、圧電ひずみ定数を保持しながら圧電体の誘電率を低くすることで静電容量を小さくし、発熱量を小さくしていることが確認された。これは、発明品は、PZT膜4に含まれるジルコニウムとチタンが、PZT膜4の膜厚方向に、各々所定の濃度勾配を持って分布されていることにより得られる効果である。

【0044】なお、本実施の形態では、PZT膜を形成するためのゾルとしてジルコニウムアセテートを用いる例を説明したが、これに限らず、前述した濃度勾配を有するPZT膜を形成可能であれば、他の組成を備え、他の調整方法により得られるゾルを採用してもよい。

【0045】例えば、PZT膜のジルコニウム成分を付与するものとして、前述したジルコニウムアセテートの代わりに、ジルコニウムアルコキシド、具体的には、ジルコニウムテトラロポキシド、ジルコニウムテトラロポキシド等を用いることができる。この場合、予めジルコニウムアルコキシドを他の出発物質とは別にアルコール溶液で溶解させ、これにアルカノールアミンを加え、ジルコニウムが加水分解することを抑制して安定化させた後に、他の出発物質の溶液（この溶液には、アルカノールアミンは含まれない）に混合させる方法が知られ

【0038】なお、図3において、PZT膜4を示す部分の膜厚方向の略中間部分で、チタンの含有濃度が一旦増加した後、再び減少し、またジルコニウムの含有濃度が一旦減少した後、再び増加していく特性を示すのは、前述したように、PZT膜4が、アニーリングにより結晶化した下層PZT膜と、アニーリングにより結晶化した上層PZT膜により構成している影響である。

【0039】次に、図2(3)に示す工程では、PZT膜4上に、膜厚が100nm程度の上電極5を形成する。その後、パターニング等、所望の工程を行い圧電素子（発明品）を製造する。

【0040】次に、比較として、PZT膜を形成するためのゾルの溶媒として、酢酸の代わりにプロピレノールあるいはジエタノールアミンを用いた以外は、前述した工程と同じ方法で、圧電素子（比較品）を製造する。

【0041】次に、発明品と比較品の圧電ひずみ定数 (d_{31} (pC/N))、誘電率 (ϵ_r) 及び圧電出力係数 ($g_{31} \times 10^{-3}$ Vm/N) を調査した。この結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

る。ここで、前記アルカノールアミンとしては、例えば、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジエチレングリコール等が使用できる。

【0046】なお、本実施の形態では、ゾルを塗布した後、乾燥、脱脂を行うサイクルを4回行った後、アニーリングし、次に、同様のゾルを塗布した後、乾燥、脱脂を行うサイクルを4回行った後、アニーリングする工程により、PZT膜を形成する場合について説明したが、これに限らず、前記サイクルの回数は、得られるべきPZT膜の膜厚により決定すればよい。

【0047】また、本実施の形態では、PZT膜を下層と上層に分けて結晶化した場合について説明したが、これに限らず、PZT膜は、その必要な膜厚に応じて、下層、中間層、上層等、3層以上に分けて結晶化を行ってもよく、また、一層のみを結晶化させてもよい。

【0048】また、本実施の形態では、下電極3を前述したような多層構造とし、上電極5をアラチナから構成した場合について説明したが、これに限らず、下電極3及び上電極5は、圧電素子として支障をきたさなければ、他の導電性部材から構成してもよく、また、多層構造であっても単層構造であってもよい。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る圧電

体素子は、これを構成する圧電体膜にジルコニウム及びチタンを含有するとともに、これらは、当該圧電体膜の膜厚方向に濃度勾配をもって含有されるため、圧電体膜の圧電ひずみ定数を保持しながら圧電体膜の誘電率を低くすることで静電容量を小さくし発熱量を小さくすることができる。この結果、高性能で、信頼性の高い圧電体素子を提供することができる。

【0050】また、本発明に係る圧電体素子の製造方法によれば、高性能で、信頼性の高い圧電体素子を、簡単に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る圧電体素子をシリコ

ン基板上に形成した状態を示す断面図である。

【図2】図1に示す圧電体素子の製造工程を示す断面図である。

【図3】図1に示す圧電体素子の構成要素であるPZT膜付近に高周波GDS測定を行った結果を示す図である。

【符号の説明】

- 1 シリコン基板
- 2 酸化シリコン膜
- 3 下電極
- 4 PZT膜
- 5 上電極

【図1】



【図2】



【図3】

